

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03250009 **Image available**

POLYMERIC DISPERSANT AND EPOXY RESIN COMPOSITION

PUB. NO.: 02-225509 [JP 2225509 A]

PUBLISHED: September 07, 1990 (19900907)

INVENTOR(s): OKUNO TATSUYA

OKAMOTO HIROSHI

UEMORI MASAHIRO

APPLICANT(s): SUNSTAR ENG INC [367781] (A Japanese Company or Corporation),
JP (Japan)

APPL. NO.: 01-092635 [JP 8992635]

FILED: April 12, 1989 (19890412)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide a polymeric dispersant having an excellent ability to stably disperse silicone resin particles in an epoxy resin by grafting a specified (meth)acrylic monomer onto an organopolysiloxane having mercapto groups in the side chains.

CONSTITUTION: At least one (meth)acrylic monomer of formula II (wherein $R(\text{sup } 3)$ is H or $\text{CH}(\text{sub } 3)$; and $R(\text{sup } 4)$ is formula III or IV or a 1-4C lower alkyl), e.g. methyl methacrylate, is grafted onto an organopolysiloxane having mercapto groups in the side chains of formula I (wherein $R(\text{sup } 1)$ and $R(\text{sup } 2)$ are each $\text{Ch}(\text{sub } 3)$ or a phenyl; n is 0-4; $a+b+c=1-250$; and b is not 0). By dispersing silicone resin particles in an epoxy resin by using the obtained graft polymer as a dispersant, the impact resistance of the epoxy resin can be improved and the residual internal stress can be relieved.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 7 1 3 7 6 0 号

(45) 発行日 平成10年(1998)2月16日

(24) 登録日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 283/12			C 0 8 F 283/12	
C 0 8 G 59/02			C 0 8 G 59/02	
C 0 8 L 51/08			C 0 8 L 51/08	
63/00			63/00	A
83/04			83/04	

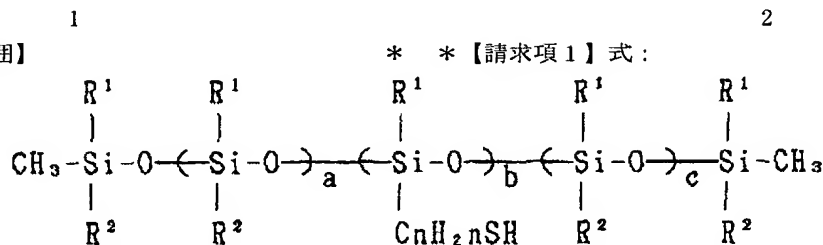
請求項の数 3

(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平1-92635	(73) 特許権者	999999999
(22) 出願日	平成1年(1989)4月12日		サンスター技研株式会社
(65) 公開番号	特開平2-225509		大阪府高槻市明田町7番1号
(43) 公開日	平成2年(1990)9月7日	(72) 発明者	奥野 辰弥
(31) 優先権主張番号	特願昭63-290931		大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
(32) 優先日	昭63(1988)11月16日	(72) 発明者	岡本 弘
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
		(72) 発明者	上森 政宏
			大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)
		審査官	一色 由美子

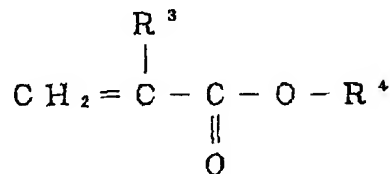
(54) 【発明の名称】 高分子分散剤およびエポキシ樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

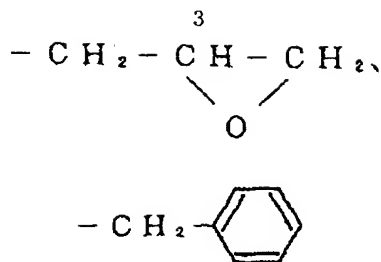


〔式中、 R^1 および R^2 は同一もしくは異なって、 CH_3 またはフェニル、 n は0～4の整数、および $a + b + c = 1 \sim 250$ ($b \neq 0$) である〕

で示される側鎖にメルカプト基を有するオルガノポリシロキサンに、式：



〔式中、 R^3 はHまたは CH_3 、および R^4 は



または炭素数 1～4 の低級アルキル基である]

の (メタ) アクリル系モノマーの少なくとも 1 種をグラフト重合して得られるグラフトポリマーから成る高分子分散剤。

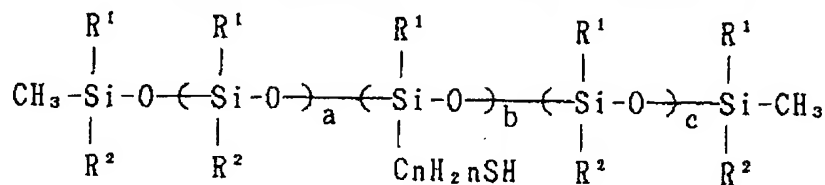
【請求項 2】オルガノポリシロキサンと (メタ) アクリル系モノマーの重量比が 1:10～20 である請求項第 1 項記載の高分子分散剤。

【請求項 3】エポキシ樹脂、シリコーン樹脂および請求項第 1 項記載の高分子分散剤から成り、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂の重量比が 40:60～95:5 で、かつ高分子分散剤の配合量がエポキシ樹脂とシリコーン樹脂の合計量 100 重量部に対して 1～10 重量部であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

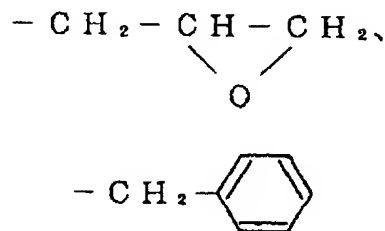
【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

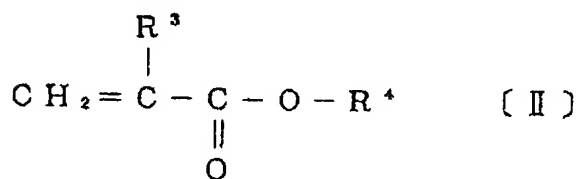
本発明は高分子分散剤およびエポキシ樹脂組成物、更に詳しくは、側鎖メルカプト基含有オルガノポリシロキサンに (メタ) アクリル系ポリマー鎖をグラフト化して成る高分子分散剤および該高分子分散剤を用いてエポキシ樹脂マトリックス中にシリコーン樹脂粒子を安定分散*



〔 I 〕



〔式中、R¹およびR²は同一もしくは異なって、CH₃またはフェニル、n は 0～4 の整数、および a + b + c = 1～250、好ましくは 100～200 (b ≠ 0) である〕
で示される側鎖にメルカプト基を有するオルガノポリシロキサンに、式：



〔式中、R³は H または CH₃、および R⁴は

4

*させたもので、特にエポキシ樹脂に対して耐衝撃性改良や残存内部応力緩和等の改質を付与したエポキシ樹脂組成物に関する。

従来技術と発明の解決すべき課題

従来より、エポキシ樹脂にシリコーン樹脂を配合せしめ、エポキシ樹脂の改質を意図した組成物が開発されている。しかし、両成分はそもそも非相溶であるため、通常シリコーンオリゴマー分散剤が用いられるが、安定な分散状態を維持するのに、エポキシ樹脂と相溶可能な基を導入する必要がある、またシリコーン樹脂としてオイル状のオルガノポリシロキサンまたは該オイル状オルガノポリシロキサンを架橋したものがあるが、それらの使用に制限がある。オイル状または固形のシリコーン樹脂粒子はマトリックス中で経時変化によって粒径が増大する傾向にあり、さらに組成物使用時の硬化条件によって、調製時 (硬化前) から硬化後にかけて分散粒径が変動し易く、特に高温条件で硬化すると、粒径が大きく変動することがあり、物性面での新たな問題が起る。

そこで本発明者らは、かかる安定分散の問題を解決すべく鋭意検討を進めたところ、側鎖メルカプト基含有オルガノポリシロキサンに、エポキシ樹脂と相溶しう

(メタ) アクリル系ポリマー鎖をグラフト化したものを分散剤として使用すれば、制限なく各種のシリコーン樹脂を安定にエポキシ樹脂へ分散剤せしめうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

発明の構成と効果

すなわち、本発明は、式：

40

または炭素数 1～4 の低級アルキル基である]

の (メタ) アクリル系モノマーの少なくとも 1 種をグラフト重合して得られるグラフトポリマーから成る高分子分散剤、並びにエポキシ樹脂、シリコーン樹脂および上記高分子分散剤から成り、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂の重量比が 40:60～95:5 で、かつ高分子分散剤の配合量がエポキシ樹脂とシリコーン樹脂の合計量 100 部 (重量部、以下同様) に対して 1～10 部であることを特徴と

50

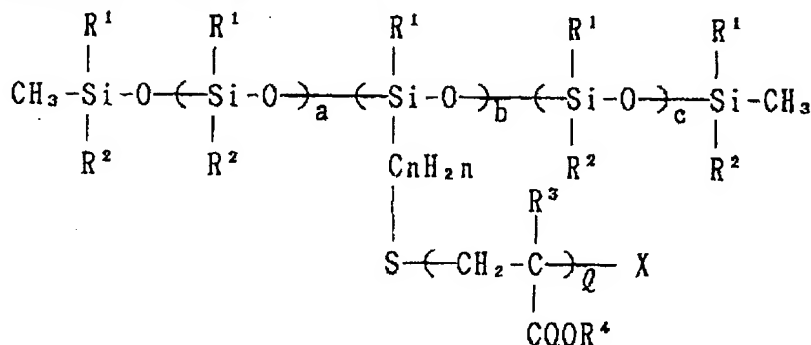
するエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

本発明における上記式〔I〕の側鎖にメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン（以下、メルカプトポリシロキサンと称す）としては、通常メルカプト当量3300～33000のもので、たとえば東レシリコン（株）製のBX16-838, BX16-838A, BX16-837が市販されている。

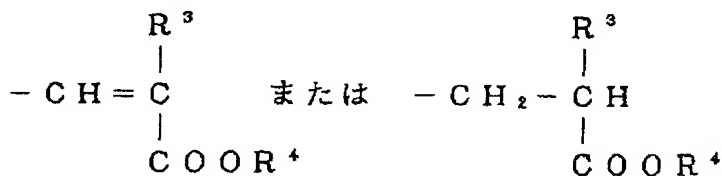
また、かかるメルカプトポリシロキサンにグラフト重合する上記（メタ）アクリル系モノマー〔II〕としては、たとえばメチルメタクリレート、エチルアクリレートもしくはメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ブチルアクリレートもしくはメタクリレート、グリシジルアクリレートもしくはメタクリレート等が挙げられ、これらの少なくとも1種を使用する。使用量は、メルカ*

*プトポリシロキサンと（メタ）アクリル系モノマーの重量比が1:10～20、好ましくは1:15～20となるように選定すればよい。アクリル系モノマーの比率がこの範囲より少ないと、良好な分散効果を示す分散剤になり得ず、またこの範囲より多いと、分子量増大による溶剤への不溶化、ゲル化が起り易い傾向にある。

本発明に係る高分子分散剤は、上記メルカプトポリシロキサン〔I〕と（メタ）アクリル系モノマー〔II〕を、要すれば適当な有機溶媒（たとえばベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、THF、DMFなど）中、グラフト重合して得られる新規なグラフトポリマーで構成される。このグラフトポリマーの推定構造は、下記式で示される。



〔式中、Xは



、1は1～100、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, n, a, b, c$ は前記と同意義である]

上記グラフト重合は、常法に従い、たとえば窒素置換雰囲気下、高圧水銀ランプの紫外線照射による光重合、あるいは熱重合によって行えばよい。かかる重合によって、無色透明乃至白色固体のグラフトポリマーが得られる。なお、重合に際し、（メタ）アクリル系モノマー

〔II〕100部に対して0.5～3部のアゾ系重合開始剤などが使用されてもよい。

本発明におけるエポキシ樹脂は通常のもので使用されてよく、特に制限はない。具体例としては以下のものが挙げられ、1種または2種以上の混合物を使用に供する。

（1）グリシジルアミン型エポキシ樹脂

N,N-ジグリシジルアミノ基を少なくとも1個有するエポキシ樹脂で、N,N,N',N'-テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、N,N-ジグリシジルメタ（またはパラ）アミノフェノールグリシジルエーテルおよびそれらの縮合物。これらはアラルダイトMY720（チバガイギ

ー社製）、エポトートYH434, YH120（東都化成社製）として市販。

（2）ノボラック型エポキシ樹脂

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてエピコート152, 154（シエル化学社製）、ダウエポキシ樹脂DEN431, 438, 439, 485（ダウケミカル社製）、チバガイギーEPN1138, 1139（チバガイギー社製）等。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてチバガイギーECN1235, 1273, 1280, 1299（チバガイギー社製）、EO CN102, 103, 104（日本化業社製）等。

（3）ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート828, 834, 827, 1001, 1002, 1004, 1007, 1009（油化シエル社製）、ダウエポキシDER331, 332, 662, 663U, 662U（ダウケミカル社製）、アラルダイト6071, 7071, 7072（チバガイギー社製）、エピクロン840, 850, 855, 860, 1050, 3050, 4050, 7050（大日本インキ化学工業社製）等。

ウレタン変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてアデカレジンEPV-6, EPV-9, EPV-15（旭電化社製）等。

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてアララル
ダイト8011（チバガイギー社製）、ダウエポキシ樹脂DE
R511（ダウケミカル社製）等。

（4）脂環式エポキシ樹脂としてアララルダイトCY-179,
CY-178, CY-182, CY-183（チバガイギー社製）等。

（5）その他：ビスフェノールF型、レゾルシン型、テ
トラヒドロキシフェニルエタン型、ポリアルコール、ポ
リグリコール型、グリセリントリエーテル型、ポリオレ
フィン型、エポキシ化大豆油、エステル型エポキシ樹脂
等も使用することができる。

なお、これらのエポキシ樹脂にあって、常温液状のも
のはそのまま使用できるが、常温固形のものについて
は、その融点以上に加熱溶融するか、あるいは液状エポ
キシ樹脂を併用して液状化すればよい。

本発明におけるシリコーン樹脂はオイル状のオルガノ
ポリシロキサンまたは前記オルガノポリシロキサンを架
橋した固形のいずれも使用することができる。使用量
は、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂の重量比が40:60～9
5:5となるように選定する。シリコーン樹脂の比率がこ
の範囲より少ないと、改質効果が得られず、またこの範
囲より多いと、樹脂全体がゲル化状態となる。

ここで、オイル状オルガノポリシロキサンとしては、
通常数平均分子量1000～50000の両末端シラノールオル
ガノポリシロキサン、具体的には、たとえば末端シラノ
ールポリジメチルシロキサン、末端シラノールジフェニ
ルシロキサン、末端シラノールポリジメチルジフェニ
ルシロキサン、ポリテトラメチルー p-シルフェニレン
シロキサンが挙げられる。

また架橋したシリコーン樹脂とは、上記オイル状の両
末端シラノールオルガノポリシロキサンに、1分子内に
少なくとも2個のアルコキシシリル基を有するシランカ
ップリング化合物を、そのアルコキシ基と前者ポリシロ
キサンの水酸基とのモル比率、すなわち〔アルコキシ
基〕：〔OH〕が0.1～15となるように配合し、これらを
架橋反応することにより構成される。架橋反応は、室温
下または加熱下で行い、また反応触媒（ γ -ブチル錫オ
キサイド、オクチル酸鉛、オクチル酸錫、第三級アミノ
化合物、水など）の添加によって反応促進が図れる。

なお、上記シランカップリング化合物としては、アミ
ノシラン化合物〔たとえば γ -アミノプロピルトリエト
キシシラン、 β -アミノエチルトリメトキシシラン、 γ -
アミノプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -アリル
アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -（ β -アミノ
エチルチオエチル）ジエトキシメチルシラン、 β -（ β -
アミノエチルチオエチル）トリエトキシシラン、 β -
フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -シク
ロヘキシルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ベン
ジルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（ビニ
ルベンジルアミノプロピル）トリエトキシシラン、N-
 β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキ

シシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロ
ピルメチルジメトキシシラン、 β -アミノエチルアミノ
メチルトリメトキシシラン、 γ -〔 β -（ β -アミノエ
チルアミノエチルアミノ）プロピル〕トリエトキシシラ
ン、N-（3-トリエトキシシリルプロピル）ウレアな
ど〕、メルカプトシラン化合物〔たとえば3-メルカプ
トプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプ
ロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメト
キシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラ
ンなど〕、エポキシシラン化合物〔たとえば β -（3,4
-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラ
ン、〔2-（3,4-エポキシ-4-メチルシクロヘキシル）
プロピル〕メチルジエトキシシラン、（3-グリシ
ドキシプロピル）メチルジエトキシシラン、3-グリシ
ドキシプロピルトリメトキシシランなど〕、イソシアネ
ートシラン化合物〔たとえば γ -イソシアネートプロピ
ルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルト
リメトキシシランなど〕が挙げられる。

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、上記所定割合の
エポキシ樹脂とシリコーン樹脂に、前記高分子分散剤を
加え、これらを攪拌混合することにより製造され、エポ
キシ樹脂マトリックス中に粒径0.4～1.0 μ 範囲のシリ
コーン樹脂粒子が安定分散状態で存在する。80℃×7日後
もその分散粒子径は変化しない。ここで、高分子分散剤
の使用量は、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂の合計量10
0部に対して1～10部、好ましくは2～5部の範囲で選
定する。1部未満であると、シリコーン樹脂の所望の分
散安定効果が得られず、また10部を越えても、分散安定
効果はそれ以上増大せず、しかも分散剤自体のブリー
ド、コストアップの点で不利となる。

かかる本発明組成物は、均一分散した各種のシリコー
ン樹脂粒子を含有するものであり、所望の改質効果が達
成され、特に耐衝撃性や残部内部応力緩和等が付与され
る。本発明組成物は、通常のエポキシ樹脂の硬化剤等の
存在下で硬化する。用途としては、たとえば誘電率が低
いことからIC用封止材、良好な撥水性、耐衝撃性大、可
撓性大の点から各種コーティング材、塗料、接着剤、プ
リブレグなどへの適用が挙げられる。

次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

実施例 1

メルカプトポリシロキサン〔東レシリコーン（株）
製、BX16-838A、メルカプト当量3300、前記式〔I〕に
おいて、 $R^1=CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 〕5部とメチルメタクリレ
ート100部を、ジクロロメタン100部中5℃にて高圧水銀ラ
ンプを2時間照射する光重合に付し、次いでメタノール
で分別精製して白色固体のグラフトポリマーを得る（重
合収率45%）。該ポリマーのIR分析の結果、 $-COO-$ （1
720 cm^{-1} ）、 $-SiO-$ （1000～1100 cm^{-1} ）を確認した。

実施例 2

実施例 1 と同じメルカプトポリシロキサン（メルカプ

ト当量3300) 10部とベンジルメタクリレート100部を、ジクロロメタン100部中5℃にて高圧水銀ランプを2.5時間照射する光重合に付し、次いでメタノールで分別精製して白色固体のグラフトポリマーを得る(重合収率52%)。該ポリマーのIR分析の結果、 $-COO-$ (1720cm^{-1})、 $-SiO-$ ($1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$)を確認した。

実施例 3

メルカプトポリシロキサン〔東レシリコーン(株)製、BX16-838、メルカプト当量33000、前記式〔I〕において、 $R^1=CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 〕10部とブチルアクリレート 10 50部およびメチルメタクリレート50部を、5℃にて高圧水銀ランプを2時間照射する光重合に付し、次いでメタノールで精製して白色固体のグラフトポリマーを得る(重合収率40%)。該ポリマーのIR分析の結果、 $-COO-$ (1720cm^{-1})、 $-SiO-$ ($1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$)を確認した。

実施例 4

実施例3と同じメルカプトポリシロキサン(メルカプト当量33000) 10部とブチルアクリレート20部およびメチルメタクリレート80部を、AIBN(1部)の存在下、70 20℃で2時間の熱重合に付し、白色固体のグラフトポリマーを得る(変換率70%)。該ポリマーのIR分析の結果、 $-COO-$ (1710cm^{-1})、 $-SiO-$ ($1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$)を確認した。

実施例 5

(1) エポキシ樹脂組成物

実施例1～4の各グラフトポリマーを分散剤として用い、下記表1に示す組成(部数)のエポキシ樹脂組成物 No. 1～4を得る。この組成物の分散樹脂粒子の初期粒径(光学顕微鏡による)を表1に併記する。

表 1

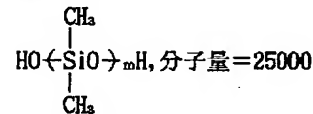
No.	1	2	3	4
エポキシ樹脂 ^①	80	80	80	80
オイル状シリコーン樹脂 ^②	20	20	20	20
グラフトポリマー溶液 ^③	20	20	20	20
(実施例No.)	(1)	(2)	(3)	(4)
初期粒径 (μm)	0.4-0.6	0.5-0.9	0.4-0.8	0.8-1.0

No.	1	2	3	4
安定試験後の粒径 (μm)	0.5-0.8	0.5-0.9	0.5-1.0	0.8-1.0

注①) ビスフェノールA型、油化シエル社製、エピコート828

②) 末端シラノールのオルガノポリジメチルシロキサン

構造式:



③) THFの10%溶液

(2) 安定試験

各組成物No. 1～4を80℃で7日間貯蔵したが、表1に記載の通り、いずれも分散樹脂粒子の粒径変動が極くわずかであるか、あるいは全く認められなかった。

実施例 6

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シエル社製、エピコート828) 60部に、 t -ブチル錫オキサイト0.5部を加え、80℃状態の加熱下で攪拌しながら、末端シラノールのオルガノポリジメチルシロキサン(分子量2500 0) 40部、架橋剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1部、および実施例1のグラフトポリマーのTHF10%溶液20部を分散剤として加え、6時間攪拌混合する。この組成物は乳白色のオイル状であり、架橋したシリコーン樹脂分散粒子の粒径は0.5～1.5 μm であり、均一に分散したエポキシ樹脂組成物であった。

30 この組成物を80℃で7日間貯蔵後の分散樹脂粒子の粒径は0.5～1.5 μm であり、粒子の粒径変動は認められなかった。